

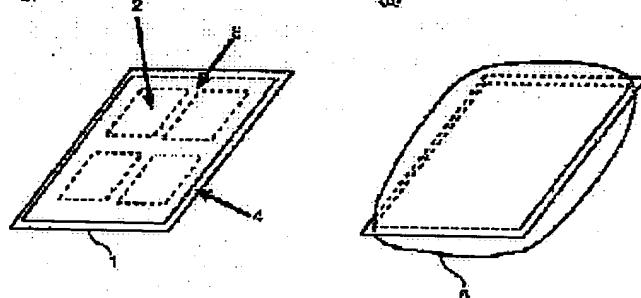
GELLING AGENT FOR AQUEOUS SOLUTION AND SAND BAG SUBSTITUTE USED WITH THE GELLING AGENT**Publication number:** JP2002105921**Publication date:** 2002-04-10**Inventor:** ZENITANI YUKIO; FUJIURA YOJI; KOIKE HIDEKAZU**Applicant:** SANYO CHEMICAL IND LTD; FERIKKKU KK**Classification:**

- **International:** E02B3/04; B01J20/26; C02F1/00; E02B3/04;
B01J20/22; C02F1/00; (IPC1-7): E02B3/04; B01J20/26;
C02F1/00

- **european:**

Application number: JP20000263088 20000831**Priority number(s):** JP20000263088 20000831**Report a data error here****Abstract of JP2002105921**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a gelling agent and a sandbag substitute by which an aqueous solution gelates rapidly when it is transferred or handled without breakage of the sandbag. **SOLUTION:** A powdered or granular water absorptive resin is wrapped in a sheet and sealed to form a gelling agent. At least a part of the sheets is hydrophilic and at least a part of the sheet is sealed by a water soluble polymer having 1,000-1,000,000 in average molecular weight in the feature as a gelling agent for an aqueous solution and a gelling agent.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-105921

(P2002-105921A)

(43)公開日 平成14年4月10日 (2002.4.10)

(51)Int.Cl.⁷

E 02 B 3/04
B 01 J 20/26
C 02 F 1/00

識別記号

3 0 1

F I

E 02 B 3/04
B 01 J 20/26
C 02 F 1/00

テーマコード^{*}(参考)

3 0 1 2 D 0 1 8
D 4 G 0 6 6
E

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L. (全 9 頁)

(21)出願番号

特願2000-263088(P2000-263088)

(22)出願日

平成12年8月31日 (2000.8.31)

(71)出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(71)出願人 000112509

フェリック株式会社

東京都中央区築地2丁目7番12号

(72)発明者 銀谷 幸雄

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

(74)代理人 100091683

弁理士 ▲吉▼川 俊雄

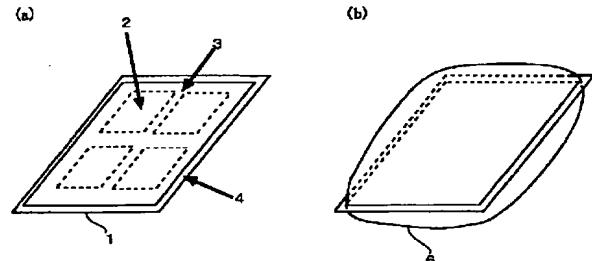
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水性液状物用ゲル化材及びゲル化材を用いた土のう代替品

(57)【要約】

【課題】 輸送時や取り扱い時に破袋せず且つ使用時に素早く水性液状物をゲル化させるゲル化材及び土のう代替品を提供する。

【解決手段】 粉末状あるいは粒状の吸水性樹脂がシートに包まれシールされてなるゲル化材であって、該シートの少なくとも一部が透水性であり且つ該シートの少なくとも一部が重量平均分子量1000～100万の水溶性高分子でシールされてなるものであることを特徴とする水性液状物用ゲル化材及びゲル化材を用いた土のうである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 粉末状及び／又は粒状の吸水性樹脂がシートに包まれシールされてなるゲル化材であって、該シートの少なくとも一部が透水性であり且つ該シールされる部分の少なくとも一部が重量平均分子量1000～100万の水溶性高分子でシールされてなるものであることを特徴とする水性液状物用ゲル化材。

【請求項2】 前記シートが綿及び／又はパルプからなるものである請求項1記載の水性液状物用ゲル化材。

【請求項3】 前記水溶性高分子のシール前の形態が、水溶性フィルム、水溶性コーティング剤及び糊剤から選ばれるものである請求項1又は2記載の水性液状物用ゲル化材。

【請求項4】 前記水溶性高分子がポリビニルアルコールである請求項1～3のいずれか一項に記載の水性液状物用ゲル化材。

【請求項5】 前記吸水性樹脂の純水に対する吸水性が10～1000倍、ゲル強度が10,000～50,000ダイン／cm²である請求項1～4のいずれか一項に記載の水性液状物用ゲル化材。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか一項に記載のゲル化材が透水性の袋の中に封入されてなる土のう代替品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水性液状物用ゲル化材及びゲル化材を用いた土のう代替品に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、水性液状物に投入してゲル化（固形化）できる袋状のゲル化材として、吸水性樹脂を水崩壊性の紙と水溶性のフィルムを貼り合わせたラミネートシートに包まれたものが知られている（例えば、特開平4-239087号公報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、ラミネートシートの強度が不十分であり、特に乾燥時には弱くなり輸送時や取り扱い時に破袋するという問題がある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記問題を解決すべく銳意検討した結果、本発明に到達したものである。即ち本発明は、粉末状あるいは粒状の吸水性樹脂がシートに包まれシールされてなるゲル化材であって、該シートの少なくとも一部が透水性であり且つ該シールされる部分の少なくとも一部が重量平均分子量100～100万の水溶性高分子でシールされてなるものであることを特徴とする水性液状物用ゲル化材；及びこのゲル化材が透水性の袋の中に封入されてなる土のう代替品である。

【0005】

【発明の実施の形態】 本発明において、粉末或いは粒状

の吸水性樹脂としては、例えば下記の（1）～（5）が挙げられる。

- (1) デンプン、セルロース等の多糖類（イ）と、水溶性単量体及び／又は加水分解により水溶性となる単量体から選ばれる1種以上の単量体（ロ）と、架橋剤（ハ）とを必須成分として重合させ、必要により加水分解を行うことにより得られる吸水性樹脂。（イ）としてはペタエリスリトール、ジグリセリン、ソルビトール、キシリトール、マンニトール、ジペンタエリスリトール、グルコース、フルクトース、ショ糖、セルロース、CMC、デンプン等が挙げられる。（ロ）としては、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基を有するラジカル重合性水溶性単量体及びそれらの塩が挙げられる。カルボキシル基を有するラジカル重合性水溶性単量体の例として例えば、不飽和モノ又はポリ（2価～6価）カルボン酸〔（メタ）アクリル酸（アクリル酸及び／又はメタクリル酸をいう。以下同様の記載を用いる）、マレイン酸、マレイン酸モノアルキル（炭素数1～9）エステル、フマル酸、フマル酸モノアルキル（炭素数1～9）エステル、クロトン酸、ソルビン酸、イタコン酸、イタコン酸モノアルキル（炭素数1～9）エステル、イタコン酸グリコールモノエーテル、ケイ皮酸、シトラコン酸、シトラコン酸モノアルキル（炭素数1～9）エステル等〕及びそれらの無水物〔無水マレイン酸等〕等が挙げられる。スルホン酸基を有するラジカル重合性水溶性単量体としては、例えば、脂肪酸又は芳香族ビニルスルホン酸（ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸等）、2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロキシプロピルスルホン酸、（メタ）アクリルアルキルスルホン酸〔（メタ）アクリル酸スルホエチル、（メタ）アクリル酸スルホプロピル等〕、（メタ）アクリルアミドアルキルスルホン酸〔2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等〕等が挙げられる。リン酸基を有するラジカル重合性水溶性単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルリン酸モノエステル〔2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリロイルホスフェート、フェニル-2-アクリロイルロキシエチルホスフェート等〕等が挙げられる。
- (2) 上記カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基を含有する水溶性単量体の塩〔例えばアルカリ金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩等）、アルカリ土類金属塩（カルシウム塩、マグネシウム塩等）、アミニ塩もしくはアンモニウム塩等〕等が挙げられる。アミド基含有モノマー〔例えば（メタ）アクリルアミド等〕、3級アミノ基含有モノマー〔例えばジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド等〕、第4級アンモニウム塩含有モノマー〔例えば上記3級アミノ基含有モノマーの4級化物（メチルクロライド、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、

ジメチルカーボネート等の4級化剤を用いて4級化したもの)等]、エポキシ基含有モノマー[例えばグリシジル(メタ)アクリレート等]、その他モノマー[4-ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、N-ビニルピロドン等]等が挙げられる。

【0007】これらは2種以上併用してもよい。これらの内で好ましい水溶性单量体は、カルボキシル基を有するラジカル重合性水溶性单量体及びその塩であり、更に好ましくは不飽和モノ又はポリカルボン酸及びその塩、特に好ましくは(メタ)アクリル酸及びその塩である。

【0008】(ハ)としては、例えば、ラジカル重合性二重結合を2個以上有する架橋剤、ラジカル重合性2重結合と反応性官能基とを有する架橋剤、反応性官能基を2個以上有する架橋剤などが挙げられる。

【0009】ラジカル重合性二重結合を2個以上有する化合物の具体例としては、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド等のビス(メタ)アクリルアミド類、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリン(ジ又はトリ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリアリルアミン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、テトラアリロキシエタン及びペンタエリスリトールトリアリルエーテル等が挙げられる。

【0010】(イ)、(ロ)の官能基と反応し得る官能基を少なくとも1個有し、且つ少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有する化合物[例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート等]が挙げられる。

【0011】(イ)、(ロ)の官能基と反応し得る官能基を2個以上有する化合物の具体例としては、グリオキザール、ポリカルボン酸類、ポリグリシジル化合物、多価アルコール(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン等)、アルカノールアミン(例えば、ジエタノールアミン等)、及びポリアミン(例えば、ポリエチレンイミン等)、多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート類、ジビニル化合物、アリロキシアルカン類などが挙げられる。

【0012】これらの架橋剤は2種類以上を併用しても良い。これらのうち好ましいものは、ラジカル重合性2重結合を2個以上有する共重合性の架橋剤であり、更に好ましくはN,N'-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラアリロキシエタン、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、トリアリルアミンである。

【0013】(イ)、(ロ)及び(ハ)の割合、吸水性

樹脂の製造法は特に限定されない。吸水性樹脂の具体例としては特開昭52-25886号、特公昭53-46199号、特公昭53-46200号及び特公昭55-21041号公報に記載されているものが挙げられる。

【0014】(2)上記(イ)と(ロ)とを重合させたもの(デンプンーアクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、セルロースーアクリロニトリルグラフト重合物の加水分解物等)；

(3)上記(イ)の架橋物(カルボキシメチルセルロースの架橋物等)；

(4)上記(ロ)と(ハ)との共重合体(架橋されたポリアクリルアミドの部分加水分解物、架橋されたアクリル酸ーアクリルアミド共重合体、架橋されたポリスルホン酸塩(架橋されたスルホン化ポリスチレン等)、架橋されたポリアクリル酸塩/ポリスルホン酸塩共重合体、ビニルエステルー不飽和カルボン酸共重合体ケン化物(特開昭52-14689号及び特開昭52-27455号公報に記載されているもの等)、架橋されたポリアクリル酸(塩)、架橋されたアクリル酸ーアクリル酸エステル共重合体、架橋されたイソブチレンー無水マレイン酸共重合体、架橋されたポリビニルピロドン、及び架橋されたカルボン酸変性ポリビニルアルコール)；並びに、

(5)自己架橋性を有する上記(ロ)の重合物(自己架橋型ポリアクリル酸塩等)；が挙げられる。以上例示した吸水性樹脂は2種以上併用してもよい。

【0015】これらの吸水性樹脂のうち、好ましいものは、(1)、(4)として例示したもののうち、架橋ポリアクリルアミド共重合体、架橋されたポリアクリル酸(塩)、架橋されたアクリル酸ーアクリル酸エステル共重合体、架橋されたイソブチレンー無水マレイン酸共重合体、及び架橋されたカルボン酸変性ポリビニルアルコールである。

【0016】中和塩の形態の吸水性樹脂である場合の塩の種類及び中和度については特に限定はないが、塩の種類としては好ましくはアルカリ金属塩、さらに好ましくはナトリウム塩及びカリウム塩であり、酸基に対する中和度は好ましくは50～90モル%、さらに好ましくは60～80モル%である。

【0017】上記(1)、(4)として例示したものの場合、架橋剤の使用量は、水溶性单量体と架橋剤の合計質量に基づいて、好ましくは0.001～5質量%であり、さらに好ましくは0.05～2質量%、特に好ましくは0.1～1質量%である。

【0018】架橋剤の量が0.001質量%より少ない場合は、吸水性樹脂の重要な機能である吸水・保水能力が小さくなり、吸水後のゲルはゾル状となりやすい。更に、重合後の含水ゲル状重合体の乾燥性が低下し、生産性が非効率的である。一方5質量%を超える場合、逆に架橋が強くなりすぎ、吸水・保水能力が低下する。更

に、吸収速度も遅くなる。

【0019】吸水性樹脂の製造に当たり、重合方法については特に限定されず、水溶液重合法、逆相懸濁重合法、噴霧重合法、光開始重合法、放射線重合法などが例示される。好ましい重合方法は、ラジカル重合開始剤を使用して水溶液重合する方法である。この場合のラジカル重合開始剤の種類と使用量、ラジカル重合条件についても特に限定ではなく、通常と同様とできる。なお、これらの重合系に、必要により各種添加剤、連鎖移動剤（例えばチオール化合物等）等を添加しても差し支えない。

【0020】重合して得られる吸水性樹脂の含水ゲル状重合体を乾燥後、粉碎し、さらに必要により粒度調整して得られる吸収剤粒子の表面近傍を、カルボキシル基等の酸基及び／又はその塩基と反応しうる官能基を少なくとも2個有する架橋剤で表面架橋して吸水性樹脂とすることもできる。このような表面架橋型の吸水性樹脂は、常圧下だけでなく加圧下においても吸収性能と吸収速度に優れ、かつゲル強度も大きくなるので、本発明に好適である。

【0021】表面架橋に使用する架橋剤としては、従来から使用されている公知の架橋剤が適用できる。具体的な例としては、1分子中にエポキシ基を2～10個有するポリグリシジルエーテル化合物〔エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリン-1,3-ジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ポリエレングリコール（重合度2～100）ジグリシジルエーテル、ポリグリセロール（重合度2～100）ポリグリシジルエーテル等〕；2価～20価のポリオール化合物〔グリセリン、エチレングリコール、ポリエチレングリコール（重合度2～100）等〕；2価～20価のポリアミン化合物（エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等）；分子量200～500,000のポリアミン系樹脂（ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン樹脂、ポリアミンエピクロルヒドリン樹脂等）、アルキレンカーボネイト〔エチレンカーボネイト等〕、アジリジン化合物、オキサゾリン化合物、ポリイミン化合物等が挙げられる。このうちで好ましいものは、比較的低い温度で表面架橋を行わせることができるという点で、ポリグリシジルエーテル化合物、ポリアミン系樹脂及びアジリジン化合物である。

【0022】表面架橋における架橋剤の量は、架橋剤の種類、架橋させる条件、目標とする性能などにより種々変化させることができるために限定はないが、吸水性樹脂に対して好ましくは0.001～3質量%、さらに好ましくは0.01～2質量%、特に好ましくは0.05～1質量%である。架橋剤の量が0.001質量%未満では表面架橋を行わない吸水性樹脂と性能面で大差はない。一方、3質量%を越えると、吸収性能が低下する傾向にある。

【0023】本発明において吸水性樹脂は粉末及び／又

は粒状として使用する。粉末及び／又は粒状の形態、大きさは特に限定はないが、粉末の場合は平均粒子径（質量メジアン粒径）は好ましくは50～1000ミクロンであり、25～1200ミクロンの範囲の粒子が95質量%以上となるように粉碎したものを用いることができる。特に好ましくは平均粒径が100～600ミクロンであり、50～850ミクロンの範囲の粒子が95質量%以上である。

【0024】吸水性樹脂の純水に対する吸水性は大きい程好ましく、好ましくは10～1000倍、特に好ましくは100～1000倍である。吸水性が10倍以上であると吸水した後膨潤する度合いが大きくなる。また、吸水性樹脂のゲル強度も大きい程好ましく、好ましくは10,000～50,000ダイン/cm²であり、特に好ましくは20,000～50,000ダイン/cm²である。ゲル強度が10,000ダイン/cm²倍以上であると膨潤した後の袋のシール部を押し広げる力が強い。吸水性、ゲル強度は下記の方法で測定した。

【0025】〔吸水性の測定法〕：250メッシュのナイロン製網で作成したティーバッグ（縦20cm、横10cm）に、30～100メッシュ（150～500μ）の粒径に調整した吸水性樹脂0.2gを入れ、純水500ml中に1時間浸漬して吸収させた後、15分間吊して水切りしてから増加質量を測定して純水に対する吸水性とする。

〔ゲル強度の測定法〕：予め吸水性樹脂の生理食塩水に対する吸液量（Mg/g）を上記吸水性測定と同じティーバッグ法（JIS K7223-1996に準拠）で測定した。（M×0.75）gの生理食塩水を100ccのビーカーに採り、600rpsで攪拌しながら1gの吸水性樹脂（150～250ミクロン）を添加して均一に吸収させ、表面が平滑な吸液ゲルを作製する。この吸液ゲルを25℃に保温し、下記の条件でネオカーデーター（飯尾電機社製、M302型）を用いてゲル強度を測定した。

荷重 : 200g

感圧軸の直径 : 3mmΦ

感圧軸の降下速度 : 0.36cm/秒

【0026】本発明において使用する吸水性樹脂を包むシートは少なくとも一部が透水性である。このようなシートとしては柔軟性があればよいが、該シートにより吸水性樹脂を包んでシールし、これを水性液状物に浸漬させたときに吸水性樹脂が吸水膨潤してもその膨潤力ではすぐに破れない程度の潤滑強度があれば特にその形態、材質は限定されない。また、運搬等の作業時にも破れない程度の一定以上の常態強度も必要である。

【0027】ここで透水性は100mlの25℃のイオン交換水が100cm²の面積を通過する時間（秒）で表すと30秒以下であり、好ましくは15秒以下であり、特に好ましくは5秒以下であることを指す。常態強

度は縦／横とも $2\text{ kg}/\text{cm}$ 以上、好ましくは $3\text{ kg}/\text{cm}$ 以上の引張強度が必要であり、湿潤強度（ 25°C のイオン交換水に1分浸漬後の引張強度）は $0.05\text{ kg}/\text{cm}$ 以上、好ましくは $0.1\text{ kg}/\text{cm}$ 以上必要である。従来の水崩壊紙等は湿潤強度が小さすぎて必ずしも好ましくない。

【0028】本発明においてシートに透水性を付与する方法としては、シートに貫通孔を形成して水が通るようにする他に、貫通孔を形成した部分を水溶性シートでラミネートするなどして水溶性高分子で被覆、該水溶性樹脂が水に溶解してすぐに孔が貫通する状態になり透水性が発現されるようにするものも含む。上記貫通孔の大きさは水が通れば特に限定はないが、好ましくは $0.1\sim1\text{ mm}$ 、特に好ましくは $0.1\sim0.5\text{ mm}$ であり、吸水性樹脂の粉末及び／又は粒子が洩れにくいものであればよい。上記のような貫通孔を有するシートとしては例えば編布、織布、不織布等の布帛；ポリエチレン、ポリプロピレン等のシートに微細な孔を数多く形成したもの等のメッシュフィルム等が挙げられる。シートの厚みは $0.1\sim5\text{ mm}$ であるのが好ましい。シートを形成する材質としては例えばポリエステル、ナイロン、アクリル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等及びその変性物等の合成樹脂又は纖維、レーヨン、アセテート等の半合成纖維、綿、羊毛、絹、パルプ纖維等の天然纖維等及びこれらの混紡、混織品などすべての纖維素材が適用できる。これらの中で好ましいのは綿、麻、パルプ纖維、ナイロン等の親水性を有する纖維からなるシートであり、さらに好ましくは綿及び／又はパルプからなるシートである。シートを形成する材質が親水性であることにより、水が貫通孔に容易に入るからである。親水性でない素材からなるシートは界面活性剤等で親水処理をしてから使用するのが好ましい。ここで親水性の指標としては、纖維等の材質を $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ の大きさに切り取り、 25°C のイオン交換水の上に浮かべ10分以内に完全に濡れるか沈降するものであればよく、親水性でないものは10分でも水に濡れない。

【0029】上記貫通孔を形成した部分を被覆する水溶性高分子は下記の水溶性高分子と同様のものを使用できる。本発明に使用するシートは、上記のようなシートにより一部あるいは全体を構成する。また上記のようなシートは2種以上併用してもよい。

【0030】本発明においては吸水性樹脂を封入するために、シール部分の少なくとも一部を水溶性高分子でシールする、すなわちシール部分のシートの間に水溶性高分子を存在させた後にシールする。シールに使用する水溶性高分子は、シールによりシートを接着した後、水溶性であり、重量平均分子量 $1000\sim100\text{万}$ である必要がある。好ましくは重量平均分子量 $2000\sim50\text{万}$ 、特に好ましくは $5000\sim20\text{万}$ のものが挙げられる。重量平均分子量が 1000 未満であると接着強度が

弱く、ゲル化材の運搬時や作業時に剥がれてしまう。 1000万 を超えると水に溶解するのが遅く水性液状物のゲル化の時間が遅くなる。このような水溶性高分子としては具体的には下記の（1）～（3）のものが挙げられる。

【0031】（1）合成高分子

ポリビニルアルコール（ポバール；鹼化度は水に溶解すれば限定はないが、好ましくは $70\sim98\text{モル\%}$ であり、特に好ましくは $75\sim95\text{モル\%}$ ）、ポリアクリル

10 アミド、水溶性アクリル樹脂（アクリル酸ナトリウム、アクリル酸ヒドロキシエチル等の水溶性モノマーの単独又は共重合体）、水溶性ポリウレタン樹脂（イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のポリイソシアネートと分子量 $400\sim4000$ のポリエチレンオキシド等のポリオール等との反応物等）、水溶性エポキシ樹脂（分子量 $400\sim4000$ のポリエチレンオキシド等のポリオールとエチレングリコールジグリシジルエーテル等のポリエポキシドとの反応物等）、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、ポリビニ

20 ルピロリドン等；

（2）半合成高分子

カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース系；酸化澱粉、変性澱粉等の澱粉系；

（3）天然高分子

コーンスター、小麦澱粉、タピオカ澱粉、馬鈴薯澱粉等の澱粉系；こんにゃくマンナン、ペクチン等の糖類；ふのり、寒天、アルギン酸ナトリウム等の海草類；アラビアゴム、グーガム、ローカストビーンガム、カラギ

30 ナン、トロロアオイ、トラガントガム等の植物粘質物；デキストラン、ブルラン等の微生物による粘質物；にかわ、ゼラチン、カゼイン等のタンパク質等；これらを2種以上を併用してもよい。これらのうち好ましくは合成高分子であり、特に好ましくはポリビニルアルコールである。

【0032】水溶性高分子のシール前の形態、すなわちシートの間に存在させる形態としては、例えば水溶性フィルム、水溶性コーティング剤、糊剤から選ばれるものが挙げられる。水溶性フィルムとしては、水溶性の熱可塑性フィルムが好ましい。水溶性高分子の重量平均分子量は、好ましくは $5000\sim100\text{万}$ 、特に好ましくは $1\text{万}\sim50\text{万}$ である。フィルムの厚みは特に限定はないが、好ましくは $10\mu\sim4\text{mm}$ 、特に好ましくは $50\mu\sim2\text{mm}$ である。水溶性コーティング剤としては、重量平均分子量が好ましくは $1000\sim50\text{万}$ 、特に好ましくは $5000\sim20\text{万}$ の水溶性高分子が使用できる。水溶性接着剤もこの中に含まれる。コーティング剤の濃度は刷毛、ローラー等で塗布できれば限定はないが、好ましくは $10\sim100\text{質量\%}$ である。コーティング剤を希釈する際に溶剤（トルエン、キシレン等の芳香族系、

アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル系、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系等) や水が使用できる。粉末を塗布して熱溶融して接着してもよい。また、水溶性高分子は非反応型であってもウレタンやエポキシ等の反応型であってもよい。コーティング剤の塗布量は、固体分の質量で、好ましくは $0.1 \sim 50 \text{ g/m}^2$ 、特に好ましくは $0.2 \sim 20 \text{ g/m}^2$ である。糊剤としては、重量平均分子量が好ましくは $1000 \sim 30$ 万、特に好ましくは $3000 \sim 15$ 万の水溶性高分子である。糊剤の濃度、塗布量等もコーティング剤と同じでよい。これらの形態の内で好ましくは水溶性フィルム、水溶性コーティング剤であり、特に好ましくは水溶性フィルムである。

【0033】本発明のゲル化材は、吸水性樹脂をシートに包みシールして封入することにより形成される。封入形態は特に限定されず、例えばシートを袋状にする方法があげられる。ゲル化材の製造方法は特に限定されない。シートを袋状にする場合、袋はシートを二枚重ねてシールし袋状にしてもよいし、三枚以上重ねて袋状にしてもよい。一部が開いた最初から袋状のものに吸水性樹脂を入れた後開いた部分をシールして袋にしてもよい。袋にする方法としてはシートの一部を除きシールした後吸水性樹脂を入れ、その後残りの部分をシールする方法、シートの上に吸水性樹脂を置き、その周囲をシールしてしまう方法等が挙げられる。

【0034】シール方法は、ゲル化材の輸送時や取り扱い時にシール部分が剥がれない程度にシールされていれば特に限定はないが、通常ヒートシール(熱融着)、圧接着等で行われる。熱融着の温度は、好ましくは $50 \sim 300^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $70 \sim 200^\circ\text{C}$ である。圧接着の圧は、好ましくは $0.1 \sim 10 \text{ Kg/cm}^2$ であり、さらに好ましくは $0.5 \sim 5 \text{ Kg/cm}^2$ である。これらの内好ましくはヒートシールである。通常は加圧下でヒートシールが行われる。条件は上記と同じでよい。シールは少なくとも一部に上記水溶性高分子を使用し、水溶性高分子でないシール材を他に使用してもよい。シールはシート間に水溶性高分子シール材を介在させて行われる。シートの接着強度は好ましくは $0.1 \text{ kgf}/25 \text{ mm}$ 以上であり、さらに好ましくは $0.2 \text{ kgf}/25 \text{ mm}$ 以上である。ゲル化剤の輸送時や取り扱い時にシール部分が剥がれない程度に接着すればよい。接着強度は下記の方法で測定できる。

【接着強度】接着強度測定装置で剥離強度(180° ピール剥離強度、引っ張り速度 100 mm/min 、単位； $\text{kgf}/25 \text{ mm}$)を測定する。

【0035】シール材として水溶性フィルム若しくはコーティング剤を使用する場合は、シートの片面に水溶性フィルムを貼り合わせ若しくはコーティングした後、シートの水溶性フィルム若しくは水溶性コーティング面を

シール部の内側にしてシールするか、一枚のシートの水溶性フィルム若しくはコーティング面を内側にして一方のシートと合わせシールしてもよい。また、シートの間に水溶性フィルムを挿入しシールしてもよいし、コーティングの場合コーティング面が乾燥する前にシールしてもよい。糊剤を使用する場合もコーティングと同様であるが、特にシール部のみ糊剤を塗布するのが好ましい。シートの間に糊剤を挿入するか片方が両方のシートに糊剤を塗布した後シートの糊剤塗布面を合わせシールする。

10 これら的方法を結合させることも可能である。これらの内好ましくは水溶性フィルムを貼り合わせたシート同士、又はコーティング剤をコーティングしたシート同士を合わせてシールする方法である。これらの方法は作業性の面でも効率的である。

【0036】吸水性樹脂の封入に使用される全シートの面積の内、透水性を有する部分の占める面積は 25% 以上が好ましく、 50% 以上がさらに好ましく、 75% 以上が特に好ましい。最も好ましくは 100% である。 25% 以上であれば吸水性樹脂がすばやく吸水する水の量が十分に速く供給される。透水性を有する部分以外の部分はここでいう透水性を持たないことを指し、前記の水が通る貫通孔を有さないものであるか、貫通孔があり通気性があっても水を通さないものをいう。材質は透水性を有する部分のものと同じでよい。

【0037】シートは吸水性樹脂を入れた後シールされるが、シートを袋状とする場合シールされる全外周の長さの内、水溶性高分子でシールされる部分の占める割合は袋の全外周長さの 25% 以上が好ましく、 50% 以上がさらに好ましく、 75% 以上が特に好ましい。最も好ましくは 100% である。 25% 以上であればシール部が開封後吸水性樹脂が外部に出る時間が少なくなるからである。好ましくは袋の全外周を水溶性高分子でシールするのがよい。水溶性高分子でシールされてない残りの部分は水溶性高分子でないシール材(通常のポリエチレンシート、ポリプロピレンシート等)でシールするが縫製してもよいが特に限定はない。シールの巾は取り扱い時に吸水性樹脂が袋から洩れなければ特に限定はないが、好ましくは $1 \sim 30 \text{ mm}$ であり、特に好ましくは $5 \sim 15 \text{ mm}$ である。

【0038】ゲル化材の形状は用途に応じて設定すればよく、袋状とする場合、円形、四角形(長方形、正方形、菱形、台形等)、三角形等任意の形でよく、特に限定はないが好ましくは四角形である。大きさも特に限定されないが、好ましくは四角形(特に長方形等)の1辺が $5 \sim 30 \text{ cm}$ 、特に好ましくは $7 \sim 20 \text{ cm}$ である。1辺が 5 cm 以上であればゲル化剤を生産する場合の効率もよく、 30 cm 以下であると大きすぎて取り扱いが困難になることもない。

【0039】ゲル化材の1個に封入される吸水性樹脂の量は、好ましくは $0.01 \sim 0.6 \text{ g/cm}^2$ であり、

さらに好ましくは0.05～0.5 g/cm²であり、特に好ましくは0.1～0.4 g/cm²である。

【0040】また、本発明のゲル化材には吸水性樹脂に加えて、必要に応じて、消臭剤、芳香剤、殺菌剤、防かび剤、防腐剤、消泡剤〔アルコール系消泡剤、脂肪酸エステル系消泡剤、リン酸エステル系消泡剤、金属石鹼系消泡剤、鉱物油系消泡剤、ポリエーテル系消泡剤、シリコーン系消泡剤等〕、発泡剤〔炭酸アンモニア、重炭酸ソーダ、ニトロユリア等の無機系発泡剤、ジニトロソベンタメチレンテトラミン、ベンゼンスルホニルヒドラジド、p-トルエンスルホニルヒドラジド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスホルムアミド等の有機系発泡剤等〕、ブロッキング防止剤〔例えはシリカ、タルク、酸化チタン、炭酸カルシウム等の無機系ブロッキング防止剤、粒子径10μ以下の熱硬化性ポリウレタン樹脂、グアニン系樹脂、エポキシ系樹脂、熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂、ポリ(メタ)アクリレート樹脂等の有機系ブロッキング防止剤等〕、界面活性剤、脱酸素剤

〔黄リン、アルカリ性ピロガロール等の還元剤等〕、增量剤(CMC等)等を添加することができる。添加量は、吸水性樹脂の吸水膨潤を妨げない範囲であれば特に限定はないが、好ましくは吸水性樹脂100質量部に対して50質量部以下、さらに好ましくは20質量部以下、特に好ましくは10質量部以下である。

【0041】本発明のゲル化材を水性液状物に浸漬すれば、接着剤としての水溶性高分子が水にすばやく溶解し始め、同時にシートの透水性を有する部分を通して袋に侵入した水を吸水性樹脂が吸水膨潤し、その結果膨潤圧によってシートの接着面を押し広げ水溶性高分子によるシール部が容易に開封されることになる。シール部が開封されると吸水性樹脂が袋の外部に出て一気に吸水膨潤し水性液状物をゲル化させるのである。

【0042】本発明によれば、破袋し難く、製袋の加工性が良く且つ透水性のある不織布等のシートを用いて袋を作製するに当たり、このシートに薄い水溶性フィルムを貼り合わせたシート、又は水溶性フィルムを貼り合わせる代わりに水溶性樹脂をコーティングしたシートを行い、ヒートシール等により袋を作りその中に吸水性樹脂を封入すると、水性液状物中で透水性シート面から水が侵入し、吸水性樹脂が吸水膨潤し、水に溶解し始めたシール部がその膨潤圧で押し広げられた結果シール部が開封して内容物の吸水性樹脂が出て水性液状物を素早くゲル化させることができる。

【0043】本発明のゲル化材を使用する対象となる、水性液状物としては含水液状物であればよく、特に限定はない。液状物中の混雑物としては、砂、粘土、砂利、無機の酸化物、水酸化物、ゴム、プラスチック片、ガラス片、木くず、繊維くず、カーボン、炭化物、タンパク質、固形脂肪、微生物、肉片、生物の死骸等の固形物や、水以外の有機溶剤、脂肪油、鉱油、石油、活性剤等

の液状物が混合されていてもよい。

【0044】水生液状物における水の割合は特に限定はないが、好ましくは50質量%以上である。該水性液状物の具体例としては、雨水、水道水、井戸水、河川水、池・湖沼水、海水、泥水等の一般水；鉱山、土木・建築工事現場、紙パルプ工場、繊維・染色工場、機械・金属加工工場、鉱石精練工場、化学工場、電気・電子関連工場、病院等の医療産業施設、食品加工工場、窯業、浄水場、下水処理場、家庭等から発生するヘドロ状の排水・廃液等が挙げられる。該液状物は静止した状態のものでもよいし、流動している状態のものでもよい。

【0045】本発明のゲル化材は、水性液状物に投入し、好ましくは液全体を攪拌することにより、短時間(通常1分程度)に水性液状物をゲル化させることができる。ゲル化材中の吸水性樹脂と対象となる水性液状物中の水との割合は、好ましくは質量比で1:500～1:10であり、特に好ましくは1:400～1:50である。攪拌は液全体が軽く混ざる程度で十分である。攪拌機としては汎用のものが使用でき、特に限定はない。5リットル以下の液量であればヘラを使って手で混ぜる程度の攪拌で充分である。

【0046】本発明の土のう代替品は、本発明のゲル化材が透水性の袋の中に封入されてなるものである。透水性の袋の材質としては前記のシート透水性を有するものと同じものが使用できる。袋の大きさは本発明のゲル化材を封入できる大きさであれば特に限定はないが、好ましくは20～50cm×50～80cm、さらに好ましくは30～45cm×50～70cmからなる袋である。袋の形もゲル化剤と同様に限定はない。本発明の土のう代替品は、本発明のゲル化材を好ましくは1～10個、さらに好ましくは1～6個、特に好ましくは1～4個封入するものである。土のう代替品の中にゲル化材を同じ間隔となるよう両面テープで固定すると運搬時にゲル化材が動かず偏ることがなく、使用時に均一なゲル化となる。間隔の巾は好ましくは1～15cm、特に好ましくは3～10cmである。本発明のゲル化材が土のう代替品を構成する袋の面積に占める割合は好ましくは10～70%であり、特に20～50%が好ましい。本発明の土のう代替品は、吸水性樹脂の粉末を直接袋に封入した場合の様な土のう代替品から生じるような洩れは生じない。本発明の土のう代替品は通常の土のうと同様に利用することができるが、例えば洪水、大雨等に際して、堤防、ビル、家屋等を守るために雨水の侵入防止として好適に使用できる。

【0047】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されない。

実施例1

「ハビックス JS45HD-W」(ハビックス社製、乾式パルプ不織布)に厚さ30μmのポバール(PV

A) フィルム（クラレ社製、CP-1220T10、鹼化度87~89%）をラミネートしたシート（a）を10×15cmの大きさの長方形に切り、これをPVAフィルム側を重ねて3方の端（辺）をヒートシールして袋を製造した。この中に「サンフレッシュST-500D」（アクリル酸系吸水性樹脂、三洋化成工業社製）50gを入れ、次いで開口部をヒートシール（密封）して本発明のゲル化材（A）を作製した。

実施例2

実施例1と同じ「ハビックス JS45HD-W」と上記シート（a）のPVAフィルム側を重ねて、実施例1と同様にして本発明のゲル化材（B）を作製した。

実施例3

実施例1と同じ大きさの「ハビックス JS45HD-W」の上に「サンフレッシュST-500D」50gを置き、同じ大きさの「ハビックス JS-50HB」をその上に重ね4方の端に澱粉糊を巾1cmで塗布した。その後塗布した部分をヒートシールして本発明のゲル化材（C）を作製した。

* 比較例1

パルプ不織布とPVAフィルムをラミネートしたシート（a）に替えて「デイゾルボWAL」（三島製紙社製、水崩壊性紙にPVAフィルムをラミネートしたもの）を用いた以外は実施例1と同様にしてゲル化材（D）を作製した。

【0048】上記ゲル化を用いて以下の試験を行った。

試験方法

(1) 落下試験

10 ゲル化材を温度5°C、湿度30%R.H.の恒温恒湿機の中へ入れ24時間放置した後取り出し、直ちに1.5mの高さからコンクリートの床に自然落下させ袋の破裂の状況を見る。

(2) ゲル化試験

3Lのポリビーカーに水道水2Lを入れ、液温を25°Cに調節後ゲル化材を投入し、水道水全体がゲル化するまでの時間を測定する。その結果を表1に示す。

【0049】

【表1】

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 比較例1 |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| ゲル化材 | ゲル化材A | ゲル化材B | ゲル化材C | ゲル化材D |
| 落下試験 | 破裂せず | 破裂せず | 破裂せず | 破裂した |
| ゲル化試験 | 45秒 | 38秒 | 30秒 | 1分50秒 |

【0050】実施例3

40cm×60cmの大きさの30メッシュの麻袋の中に実施例1で得たゲル化材（A）4個を入れ、両面テープで固定した後開口部を縫製して吸水性の土のう代替品を作製した。この土のう代替品を水道水に4分間浸漬すると均一に吸水膨潤して20kgの重さになった。

比較例2

実施例3と同じ麻袋を用い、その中に「サンフレッシュST-500D」200gを入れた後開口部を縫製して吸水性の土のう代替品を作製した。この土のう代替品からは吸水性樹脂が麻袋から漏れた。土のう代替品を水道水に4分間浸漬すると吸水膨潤は均一でなくさらに重さは14kgであった。

【0051】

【発明の効果】本発明のゲル化材は下記の効果を奏する。

(1) ゲル化剤の輸送時や取り扱い時に破袋し難く、且

つ製造時の加工性がよい。

30 (2) 水性液状物中でシール部の水溶性高分子が水に溶解し素早く開封し内容物の吸水性樹脂があるので、水性液状物を急速にゲル化することができる。また、本発明のゲル化材を透水性の袋で包んだ土のう代替品は運搬が容易で、袋からの吸水性樹脂の洩れもなく、均一で速いゲル化が生ずるので有効な土のう代替品となる。

【0052】

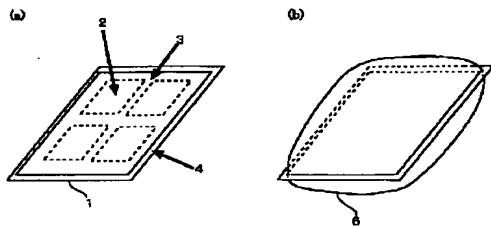
【図面の簡単な説明】

【図1】図1(a)は本発明の土のう代替品の構成を示す斜視図、図1(b)は図1(a)の土のう代替品が水に浸漬されて膨潤した状態を示す斜視図である。

【符号の説明】

1. 土のう代替品
2. ゲル化材
3. 麻袋
4. 縫製部分
6. 膨潤した土のう代替品

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 藤浦 洋二
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72)発明者 小池 英和
東京都中央区築地2-7-12 山京ビル5
F フェリック株式会社内
F ターム(参考) 2D018 AA06
4G066 AC02B AC12B BA03 BA12
BA28 BA35 BA36 BA38 CA43
EA20